УДК 537.533.2

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ АЗИДОВ СВИНЦА, СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ

Э.П. Суровой, И.В. Титов, Л.Н. Бугерко

Кемеровский государственный университет
E-mail: epsur@kemsu.ru

Измерена контактная разность потенциалов между металлами, полупроводниками, азидами свинца, серебра и таллия (разных методов синтеза) и относительным платиновым электродом в широком интервале давлений ($1{,}3\cdot10^5...1\cdot10^{-5}$ Па) и температур (290...400 K). Определены значения поверхностных потенциалов. Установлено, что наблюдаемые с понижением давления и повышением температуры предварительной тепловой обработки изменения контактной разности потенциалов связаны с десорбцией с поверхности азида свинца донорных, а с поверхности азидов серебра и таллия акцепторных молекул газов и, как следствие, с уменьшением поверхностного потенциала до минимума. Показано, что твердофазными продуктами фотолиза и термолиза азидов являются металлы.

Введение

Определение работ выхода различных материалов является одной из актуальных задач при проведении комплексных физико-химических исследований. Широкое распространение получили три экспериментальных метода определения работы выхода: метод термоэмиссии, метод фотоэмиссии и метод измерения контактной разности потенциалов (КРП) с вибрирующим электродом. Неразрушающим методом измерения работ выхода различных материалов является метод измерения КРП. Значительную информацию об энергетическом строении систем азид-металл и азид-полупроводник, которые представляют собой "необычные" гетеросистемы и переходы металл-полупр оводник (один из контактирующих партнеров которых – азид – под действием света претерпевает необратимые изменения [1–4]) дают измерения КРП. Наряду с возможностью определения термоэлектронных работ выхода из азидов свинца, серебра, таллия и контактирующих с ними металлов и полупроводников по результатам измерения КРП можно сделать некоторые заключения о состоянии поверхности контактирующих партнеров (в частности, установить величину поверхностного потенциала [5–7]).

Проведенные ранее [8–10] измерения термоэлектронных работ выхода и конденсаторной фотоЭДС позволили установить наличие поверхностных электронных состояний у азида свинца, серебра и таллия. Установлено [8], что азид свинца имеет антизапорный, а азиды серебра и таллия запорный потенциалы поверхности. Однако подробных исследований влияния различных внешних факторов (в частности, давления и температуры), а также способа их приготовления на величину термоэлектронной работы выхода из азидов не выполнено. Кроме того, представленные в справочной литературе [11] значения термоэлектронных работ выхода

металлов и полупроводников, составляющих с азидами свинца, серебра и таллия исследуемые системы "азид – металл", "азид – полупроводник", в зависимости от условий и метода определения значительно различаются.

В соответствии с изложенными выше и в [7, 11–13] возможностями метода КРП, а также в связи с необходимостью получения достоверных значений термоэлектронных работ выхода для азидов свинца, серебра, таллия (разного метода синтеза), металлов и полупроводников в условиях, близких к условиям исследования фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азидов и гетеросистем азид – металл (полупроводник) [1–4] в задачи настоящего исследования входило:

– создать экспериментальный комплекс для определения работы выхода методом КРП со следующими характеристиками: диапазон компенсируемых напряжений – $V_{\text{компенс.}}=\pm3$ В; точность установки компенсирующего напряжения – 1 мВ; диапазон давлений в ячейке – $P=1\cdot10^{-5}...5\cdot10^{-6}$ Па; предусмотрена работа в атмосфере различных газов и паров с одновременным масс-спектрометрическим анализом; диапазон температур образца T=77...400 К; предусмотрено термостатирование и линейный разогрев образца с различными скоростями (0,2, 0,1, 0,05, 0,01 К/с); диапазон длин волн воздействующего излучения λ=200...1000 нм;
– провести измерения КРП между азидами свинца, серебра, таллия (разного метода синтеза), металлами, полупроводниками и относительным платиновым электродом в интервале давлений в экспериментальной ячейке $1\cdot10^{5}...1\cdot10^{-5}$ Па, предварительного прогрева в интервале температур 293...400 К, фотохимического и термического разложения образцов.

Объекты и методы исследования

Азиды свинца, серебра и таллия синтезировали следующими способами:

1. Метод двухструйной кристаллизации: быстрое в течении 30 с (метод Аб) или медленное в течении 60 мин (метод Ам) сливание "струя в струю" водных 0,2 н растворов азида натрия и нитратов свинца, серебра и таллия при pH 3. Получаемые мелкодисперсные осадки азидов неоднократно промывались дистиллированной водой, сушились в вакуумном шкафу и затем подвергались диспергированию. Нитраты свинца, серебра и таллия имели квалификацию "хч". "Технический" азид натрия содержал 96...98 % основного вещества. Было установлено, что примеси катионов удалялись двух- или трехкратной перекристаллизацией азида натрия в бидистиллированной воде. Примеси анионов (в основном CO_3^{2-}) практически полностью разрушались при подкислении раствора NaN_3 до pH 3.
2. Метод одноструйной кристаллизации (метод $А_1$): в 0,2 н растворы нитратов свинца, серебра и таллия по каплям приливали 0,2 н раствор азида натрия (скорость сливания 2 капли в мин, $\tau_{\text{синтеза}}$=30 мин, 293 К).
3. Метод двухструйной кристаллизации (метод Б): быстрое (в течении 30 с) сливание "струя в струю" водных 0,2 н растворов азида калия (полученного нейтрализацией гидроокиси калия азотистоводородной кислотой) и нитратов свинца, серебра и таллия.
4. Газо-жидкостный метод (метод В) [8]: газообразную азотистоводородную кислоту (HN_3), полученную взаимодействием 40 % серной кислоты с насыщенным раствором азида натрия, потоком азота барботировали в течение 20 мин через 5 % растворы нитратов соответствующих металлов.

Одним из наиболее распространенных методов измерения КРП является метод Кельвина [12, 13]. В этом методе исследуемая поверхность и относительный электрод образуют конденсатор, емкость которого модулируется колебанием одного из электродов. Модуляция емкости при неизменной разности потенциалов на его обкладках, которая всегда равна КРП, приводит к изменению заряда на обкладках конденсатора, в результате чего в цепи, соединяющей обкладки конденсатора, появляется сигнал переменного тока. Величина сигнала в общем случае определяется значением КРП. Включение в эту цепь постоянного внешнего напряжения позволяет компенсировать КРП, и при равенстве величин КРП и внешнего напряжения противоположной полярности сигнал переменного тока исчезает. Экспериментальный комплекс состоит из следующих основных систем: вакуумной, электроизмерительной, оптической, термостатирующей.

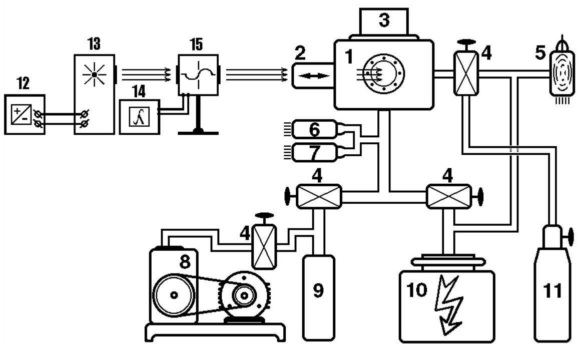


Рис. 1. *Схема оптической и вакуумной систем: 1) измерительная ячейка, 2) высоковакуумная колебательная система, 3) крышка, 4) вентили, 5) омегатронная лампа РМО-4С, 6) термопарный преобразователь ПМТ-2, 7) ионизационный преобразователи ПМИ-2, 8) форвакуумный насос, 9) цеолитовый насос, 10) электроразрядный насос НОРД-100, 11) система напуска с газовым баллоном, 12) блок питания, 13) источник света ДКсШ-1000, 14) блок управления монохроматором, 15) монохроматор SPM-2*

Вакуумная система установки состоит из отдельных элементов, соединенных между собой трубопроводами из стали Х18Н9Т посредством разбор-

ных высоковакуумных соединений. Для передачи возвратно-поступательного движения используется высоковакуумная колебательная система рис. 2.

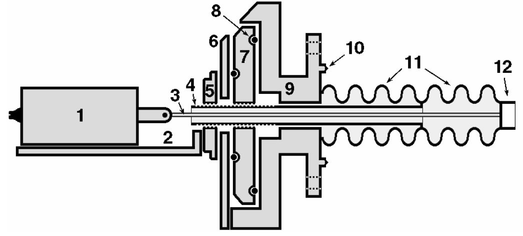


Рис. 2. *Высоковакуумная колебательная система. 1) соленоид, 2) кронштейн, 3) шток, 4) микровинт, 5) гайка, 6) прижимной диск, 7) маховик, 8) шарнир, 9) фланец, 10) нож, 11) сильфон, 12) держатель относительного платинового электрода*

Измерительная схема (рис. 3) предназначена для измерения, усиления и отображения полезного сигнала, а также измерения напряжения компенсации.

Напряжение от батареи GB1 подается на кнопку с фиксацией SB1, при помощи которой осуществляется изменение полярности. На резисторах R1 и R2 выполнен делитель с переменным коэффициентом деления, напряжение с которого подается на электрод E1 и через кнопку SB2 на вольтметр P1.

Сигнал от вибрирующего электрода через источник компенсирующего напряжения подается на электрометрический усилитель с регулируемым коэффициентом усиления A2 и далее на осциллограф P2 для регистрации. Электрод E1 приводится в возвратно-поступательное движение посредством электромагнита Y1, который питается переменным напряжением (30...80 Гц) от перестраиваемого генератора A1.

Система разделена на отдельные узлы, заключенные в заземленные металлические электростатические экраны, показанные на схеме пунктирными линиями. Узлы соединяются между собой экранированными проводами во фторопластовой изоляции посредством разъемов X1–X9.

Термостатирующая система служит для задания необходимого температурного режима и поддержания его во времени.

Измерение КРП проводили в широком интервале давлений ($1{,}3 \cdot 10^{5}...1 \cdot 10^{-5}$ Па) и температур (290...400 K). Кроме того, для гетеросистем "азид – металл" значения КРП были измерены непосредственно между азидами свинца, серебра, таллия и контактирующими с ними в опытах по изучению фотохимической и фотоэлектрической чувствительности слоями металлов [1–4], которые при измерении КРП использовались в качестве относительного электрода. В табл. 1 приведены значения КРП для металлов, полупроводников, азидов свинца, серебра и таллия (разного способа приготовления) в зависимости от условий измерения и предварительной тепловой обработки образцов в вакууме.

Из таблицы видно, что значения КРП для металлов не зависят от изменения давления в экспериментальной ячейке. В то же время для полупроводников с понижением давления изменения КРП более значительны. При этом для электронных полупроводников наблюдается увеличение, а для дырочных полупроводников некоторое уменьшение КРП. Предварительный прогрев металлов и полупроводников до 370...390 K не приводит к существенным изменениям КРП. В зависимости от способа синтеза азидов, внешних условий и предварительной тепловой обработки образцов значения КРП между азидами свинца, серебра, таллия и металлами в значительной степени изменяются. Причем, изменения КРП слабо выражены после тепловой обработки образцов при температурах, близких к 300 K (с изменением давления в ячейке), но хорошо проявляются после предварительной тепловой обработки образцов вплоть до 390 K. Дальнейшее повышение температуры тепловой обработки образцов приводит к термическому разложению азидов свинца, серебра, таллия и появлению на поверхности последних твердофазных продуктов, вследствие чего искажаются результаты измерений КРП. В табл. 2 приведены значения КРП азидов свинца, серебра и таллия, подвергнутых предварительному термическому и фотохимическому разложению.

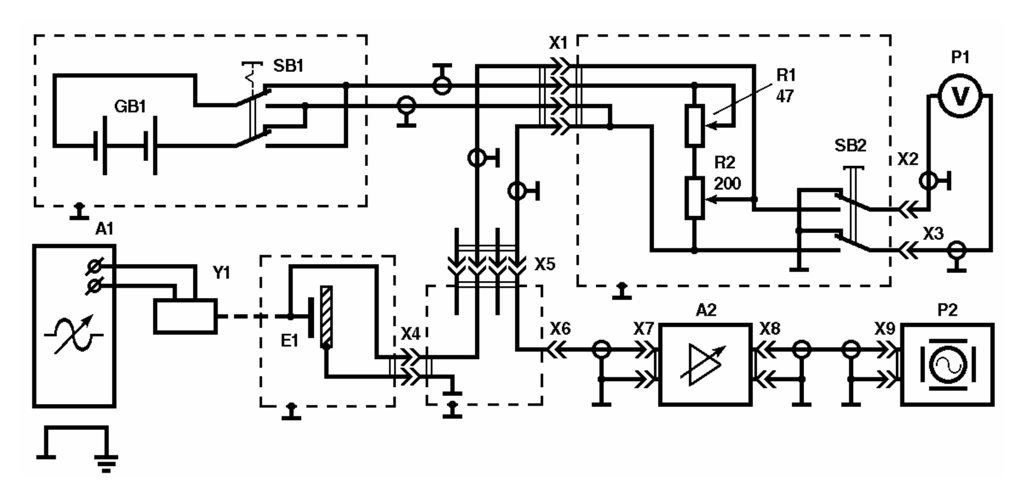


Рис. 3. *Измерительная схема*

Таблица 1. *КРП между металлами, полупроводниками, азидами свинца, серебра, таллия и относительным электродом при 293 К, В*

	Относительный электрод	P=1·10^5 Па	P=1·10^{-5} Па	P=1·10^{-5} Па*
Cu	Pt	+0,07	+0,08	+0,08
Ag	Pt	+0,40	+0,40	+0,41
Pb	Pt	+0,58	+0,59	+0,59
Cd	Pt	+0,60	+0,61	+0,61
Ni	Pt	+0,19	+0,29	+0,29
Tl	Pt	+1,00	+1,08	+1,08
In	Pt	+0,89	+0,90	+0,90
Al	Pt	+0,40	+0,41	+0,41
CdS	Pt	+0,27	+0,38	+0,39
CdSe	Pt	+0,32	+0,39	+0,39
CdTe	Pt	+0,24	+0,64	+0,66
CdO	Pt	+0,31	+0,40	+0,47
Cu_2O	Pt	+0,31	+0,20	+0,17
AgN_3 (A_1)	Pt	+0,54	+0,52	+0,30
	Cu	+0,47	+0,44	+0,21
	Cd	−0,06	−0,09	−0,30
	Ag	+0,13	+0,12	−0,11
	Pb	−0,04	−0,07	−0,30
	Ni	+0,34	+0,22	+0,02
AgN_3 (Б, В)	Pt	+0,56	+0,46	0
	Cu	+0,48	+0,38	−0,07
	Cd	−0,04	−0,15	−0,60
	Ag	+0,16	+0,06	−0,40
	Pb	−0,03	−0,13	−0,58
	Ni	+0,38	+0,17	−0,28
PbN_6 (Ам)	Pt	+0,28	+0,46	+1,21
	Cu	+0,21	+0,38	+1,12
	Cd	−0,31	−0,15	+0,61
	Ag	−0,12	+0,06	+0,80
	Pb	−0,27	−0,13	+0,61
	Ni	+0,07	+0,17	+0,92
PbN_6 (Аб)	Pt	−0,34	−0,21	+0,21
	Cu	−0,40	−0,30	+0,12
	Cd	−0,94	−0,82	−0,41
	Ag	−0,74	−0,61	−0,20
	Pb	−0,92	−0,79	−0,37
	Ni	−0,54	−0,51	−0,07
PbN_6 (Б, В)	Pt	+0,29	+0,49	+1,20
	Cu	+0,21	+0,41	+1,12
	Cd	−0,31	−0,12	+0,50
	Ag	−0,12	+0,09	+0,79
	Pb	−0,30	−0,11	+0,61
	Ni	+0,10	+0,20	+0,92
TlN_3 (A_1)	Pt	+0,70	+0,50	+0,10
	Ag	+0,30	+0,10	−0,30
	Ni	+0,40	+0,20	−0,20
	Tl	−0,30	−0,40	−0,90
	In	−0,20	−0,40	−0,80
	Al	+0,30	+0,10	−0,30

** После предварительного прогрева*

Таблица 2. *КРП между азидами свинца, серебра, таллия и относительным платиновым электродом после предварительной обработки, В*

Материал	AgN_3(A_1)	AgN_3(Б,В)	PbN_6(Аб)	PbN_6(Ам)	PbN_6(Б,В)	TlN_3(A_1)
*	+0,40	+0,41	+0,58	+0,57	+0,55	+1,10
**	+0,41	+0,41	+0,59	+0,58	+0,56	+1,10

** После предварительного термолиза при 550 К в течение 180 мин*
*** После предварительного фотолиза при λ=365 нм, I=1,0·10^{14} квант×(см$^{-2}$ с$^{-1}$) в течение 90 мин*

На рис. 4 приведены результаты измерения КРП для азидов свинца, серебра и таллия подвергнутых предварительной тепловой обработке в интервале температур 290...390 К. Видно, что наиболее резкое изменение значений КРП наблюдается в интервале температур 290...350 К. Дальнейшее повышение температуры образцов до 380...400 К приводит к насыщению кривых в координатах КРП=$f(T)$. Следует отметить, что наблюдаемые изменения значений КРП после прогрева образцов необратимы только в высоком вакууме (1·10^{-5} Па). Последующее хранение препаратов при 293 К в течение нескольких часов в атмосферных условиях приводит к тому, что КРП принимает первоначальные значения. Мы полагаем, что наблюдаемые с понижением давления в ячейке и после предварительного прогрева образцов изменения КРП связаны с десорбцией адсорбированных на поверхности азидов газов.

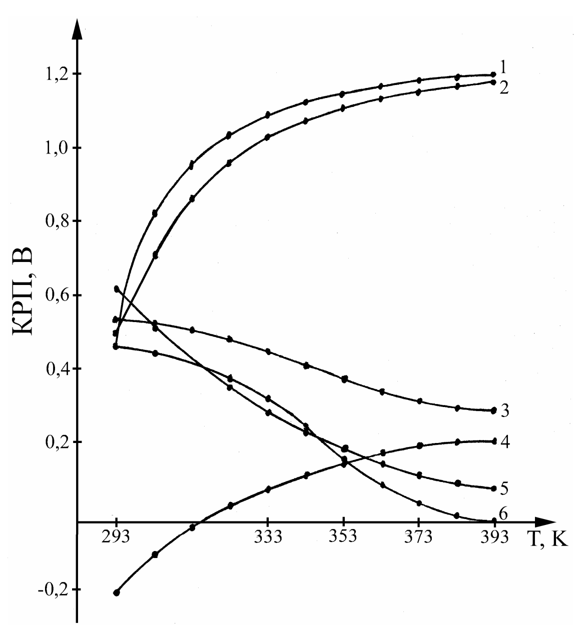


Рис. 4. *Температурные зависимости КРП между относительным платиновым электродом и азидами свинца, серебра и таллия: 1) PbN_6 (Ам), 2) PbN_6 (Б, В), 3) AgN_3 (А), 4) PbN_6 (Аб), 5) TlN_3 (А), 6) AgN_3 (Б, В)*

Согласно [7], изменения термоэлектронной ($\Delta\varphi_T$) и фотоэлектрической ($\Delta\varphi_Ф$) работ выхода, вызываемые адсорбцией, можно представить в виде:

$$\Delta\varphi_T=\Delta U_S+\Delta U_D,\ \Delta\varphi_Ф=\Delta U_D,$$

где ΔU_S и ΔU_D – изменения поверхностного потенциала обусловленные заряжением поверхности и дипольной составляющей работы выхода соответственно. В [9] установлено, что $\Delta\varphi_Ф$ для азидов свинца, серебра и таллия (разных методов синтеза) с понижением давления и после предварительной тепловой обработки образцов не меняется. Этот факт является свидетельством того, что $\Delta U_D\approx0$. Таким образом, по $\Delta\varphi_T$ можно судить об ΔU_S. Для азида свинца характерна адсорбция донорных, а для азидов серебра и таллия – акцепторных молекул. Проведенные масс-спектрометрические исследо-

вания состава выделяющихся в процессе предварительного прогрева азидов свинца, серебра и таллия газов показали следующее. Во-первых, во всем исследуемом интервале температур (290...390 K) имеет место выделение азота, кислорода, оксида и диоксида углерода, паров воды; во-вторых, после прогрева образцов при заданной температуре в течение 3 ч газовыделение прекращается; в-третьих, при хранении образцов в атмосферных условиях количество десорбируемых газов возрастает, однако состав не меняется.

Таким образом, состояние насыщения на кривых изменения КРП азидов, свинца, серебра и таллия (полученных разными методами) с понижением давления и повышением температуры предварительной тепловой обработки следует связать с десорбцией с поверхности образцов донорных и акцепторных молекул газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Закономерности формирования микрогетерогенных систем при фотолизе азида таллия // Химическая физика. – 2003. – Т. 22. – № 9. – С. 24–28.
2. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз гетеросистем «азид таллия – металл» // Химическая физика. – 2003. – Т. 22. – № 6. – С. 17–22.
3. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз гетеросистем «азид свинца – кадмий» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 95–99.
4. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз систем «азид свинца – теллурид кадмия» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 4. – С. 85–88.
5. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. – М.: Мир, 1975. – 432 с.
6. Стриха В.И., Бузанева Е.В., Радзиевский И.А. Полупроводниковые приборы с барьером Шоттки. – М.: Советское радио, 1974. – 248 с.
7. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. – М.: Наука, 1972. – 399 с.
8. Гаврищенко Ю.В. Фотолиз азидов тяжелых металлов и оптическая сенсибилизация этого процесса органическими красителями: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1969. – 20 с.
9. Колесников Л.В. Спектры энергетических состояний и некоторые особенности реакции разложения азидов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1978. – 21 с.
10. Суровой Э.П. Катализ металлами и полупроводниками процесса фотолиза азидов свинца и серебра: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Минск, 1977. – 20 с.
11. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. – Киев: Наукова думка, 1981. – 340 с.
12. Царев Б.М. Контактная разность потенциалов и ее влияние на работу электровакуумных приборов. – М.-Л.: Гостехиздат, 1949. – 172 с.
13. Матосов М.В. Физика контактной разности потенциалов // Деп. в ВИНИТИ. 1987. – 2270-В87. – 188 с.

УДК 621.373.826.004:662.3